

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 59 500.3

Anmeldetag:

19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Pfropfpolymerisate auf Basis von
Ethylen- α -Olefin-Kautschuken und
Verfahren zur ihrer Herstellung

IPC:

C 08 L 51/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ebert".

Ebert

Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen- α -Olefin-Kautschuken und Verfahren zu ihrer Herstellung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen- α -Olefin-Kautschuken und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie kautschukmodifizierte thermoplastische Formmassen mit verbesserter Witterungsbeständigkeit enthaltend diese Pfropfpolymerisate.

10 Pfropfpolymerisate, die durch Pfropfpolymerisation von vinylaromatischen Monomeren und Vinylnitrilen auf Ethylen- α -Olefin-Kautschuke oder Ethylen- α -Olefin-Dien-Kautschuke erhältlich sind, sind im Prinzip bekannt und werden in der Regel als Pfropfpolymerisate vom AES-Typ bezeichnet. Pfropfpolymerisate vom AES-Typ werden beispielsweise beschrieben in GB 2 059 427 A, DE 30 36 921 A1, EP 0 286
15 071 A2, EP 0 096 527 A2, WO 86/06733, EP 0 054 148 und US 3,876,727.

Im Vergleich zu Pfropfpolymerisaten vom ABS-Typ zeichnen sie sich durch eine verbesserte Bewitterungsstabilität aus.

20 Die aus dem Stand der Technik bekannten Pfropfpolymerisate vom AES-Typ weisen jedoch sämtlich Defizite in mindestens einer Kategorie von Oberflächeneigenschaften, mechanischen und polymerphysikalischen Eigenschaften auf:

25 Es bestand also nach wie vor die Aufgabe, Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen- α -Olefin-Kautschuk bereitzustellen, die ein ausgewogenes Verhältnis von Oberflächeneigenschaften, mechanischen und polymerphysikalischen Eigenschaften aufweisen.

30 Es ist weiterhin bekannt, dass Blends, welche Pfropfpolymerisate vom AES-Typ enthalten, witterungsbeständig sind, während deren mechanische Eigenschaften im Tieftemperaturbereich jedoch unbefriedigend sind. Bei Temperaturen unter 0°C wer-

den diese Blends spröde und weisen unbefriedigende Zähigkeiten auf. Dadurch wird ein Einsatz dieser Formmassen bei tieferen Temperaturen behindert. Insbesondere die Kerbschlagzähigkeit von AES-Blends im Tieftemperaturbereich ist insbesondere im Vergleich zu Acryl/Butadien/Styrol (ABS)-Blends schlecht.

5

EP-A 0 502 367 betrifft die Herstellung von AES-Pfropfpolymerisaten und einem Copolymer, wobei das Copolymer aus 60 bis 76 Gew.-% eines aromatischen Monomers vom Vinyltyp und 40 bis 24 % eines aliphatischen Copolymers enthält. Aufgepfropft werden Vinylaromaten und/oder kernsubstituierte Vinylaromaten und Vinylcyanide und/oder (Meth)acrylsäure-(C₁-C₈)-alkylester. Diese thermoplastischen Copolymere sollen neben den gewünschten guten Eigenschaften bezüglich Oberflächenglanz, Wetterfestigkeit und Gleiteigenschaften unter anderem eine gute Schlagfestigkeit aufweisen.

15

In JP-A 50 109 247 werden Polycarbonatblends mit AES, das 0,1 bis 10 Gew.-% Paraffinöl enthält, beschrieben. In der JP-A 58 098 354 werden Polycarbonatblends mit AES und 0,5 bis 20 Gew.-% Weichmachern für Vinylpolymere beschrieben. Es ist nicht bekannt, dass der Einsatz spezieller Additive, die sich gezielt in der Weichphase des Blends konzentrieren, bei Polycarbonat-AES-Blends zu einer deutlichen Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften führt.

20

Der Erfindung liegt daher auch die Aufgabe zugrunde, AES-Blends so zu modifizieren, dass sie unter Erhalt der Witterungsbeständigkeit im Tieftemperaturbereich ein verbessertes Eigenschaftsprofil, insbesondere auch verbesserte Kerbschlagzähigkeiten, aufweisen.

25

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben genannten Aufgaben durch die erfindungsgemäßen AES-Pfropfpolymerisate beziehungsweise Formmassen enthaltend diese erfindungsgemäßen AES-Pfropfpolymerisate gelöst wird.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pfpolymerisate enthaltend

a) eine kontinuierliche Phase aus polymerisierten vinylaromatischen Monomeren und ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren und

5 b) eine disperse Phase aus Ethylen- α -Olefin-Kautschuk, der mit vinylaromatischen Monomeren und ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren bepfpft ist,

10 wobei die kontinuierliche Phase a) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw von größer 130.000, vorzugsweise größer 145.000, besonders bevorzugt größer 160.000 g/mol bis 275.000, bevorzugt bis 250.000 aufweist und die disperse Phase b) eine bepfpfte Kautschukphase ist, die eine gewichtsmittlere Teilchengröße Dw von kleiner 0,90 μ m, vorzugsweise kleiner 0,80 μ m, einen Pfpfgrad (gemessen durch 15 Gelwertmessung in Aceton als Lösungsmittel) von mindestens 0,25 und höchstens 0,65, bevorzugt mindestens 0,30 und höchstens 0,60, ein Verhältnis des Gelwertes gemessen in THF zu dem Gelwert gemessen in Aceton von kleiner als 0,1, vorzugsweise kleiner als 0,05 hat, und eine Glastemperatur (T_g , ermittelt durch 20 Messung des komplexen Schubmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur) der Kautschuk- bzw. Weichphase von kleiner als -50°C aufweist.

25 Geeignete vinylaromatische Monomere, die zusammen mit ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren radikalisch polymerisieren und dadurch die kontinuierliche Phase (Matrixphase) a) der Formmassen bilden, sind Styrol, α -Methylstyrol, , p-Methylstyrol, Divinylbenzol und/oder anderen Alkylstyrolen, vorzugsweise mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest. Weiterhin können in Mischung mit diesen kernsubstituierte Chlorstyrole eingesetzt werden.

30 Besonders bevorzugte vinylaromatische Monomere sind Styrol, α -Methylstyrol, und/oder p-Methylstyrol. Ganz besonders bevorzugt sind Styrol, α -Methylstyrol sowie deren Mischungen.

Geeignete ethylenisch ungesättigte Nitril-Monomere sind beispielsweise und bevorzugt Acrylnitril und Methacrylnitril sowie deren Mischungen, besonders bevorzugt Acrylnitril.

5

Das Verhältnis von vinylaromatischen Monomeren zu ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren beträgt bei den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 60-90 Gew.-% zu 40-10 Gew.-% bezogen auf die Matrixphase a).

10

Weiterhin können bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% der Gesamtmonomermenge Acrylmonomere oder Maleinsäurederivate eingesetzt werden wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Ester der Fumar-, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureester, N-substituierte Maleinimide wie vorteilhaft N-Cycohexyl- oder N-Phenyl-maleinimid, N-Alkyl-phenyl-maleinimid, weiter Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, oder deren Amide.

15

Als Ppropfgrundlage für die disperse Phase b) geeignete Ethylen- α -Olefin-Kautschuke enthalten in polymerisierter Form Ethylen, ein α -Olefin und optional ein nicht konjugiertes Dien.

20

Geeignete α -Olefine sind Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und deren Mischungen. Bevorzugte α -Olefine sind Propen, 1-Hexen und 1-Octen.

25

Als nicht konjugierte Diene, die der besseren Bepropfbarkeit des Kautschuks dienen, können beispielsweise Norbornene wie Alkenylnorbornene und Alkyliden-norbornene, cyclische Diene wie Dicyclopentadien sowie aliphatische Diene wie Hexadien oder Octadien eingesetzt werden. Bevorzugte Diene sind Ethyliden-norbornen, Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien und 1,6-Octadien.

30

Das Verhältnis von Ethylen zu α -Olefin beträgt 30:70 bis 70:30 Gew.-%, mit der Vorgabe, dass die Kautschuke völlig amorph oder überwiegend amorph sind. Es konnte gezeigt werden, dass teilkristalline Kautschuke deutlich schlechtere Ergebnisse ergeben. Der Gehalt an nicht konjugierten Dienen beträgt 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%.

5 Geeignete Kautschuke weisen eine Mooney-Viskosität ML (1+4) 125°C (ohne Vorbehandlung, DIN 53523; ASTM D1646) von 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 30 auf.

10 Geeignete Ethylen- α -Olefin-Kautschuke können eine lineare oder verzweigte Struktur besitzen. Es ist auch möglich eine Mischung aus linearen und verzweigten Ethylen- α -Olefin-Kautschuken zu verwenden.

15 Der Kautschukgehalt der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen beträgt 10-70 Gew.-%, bevorzugt 15-50 Gew.-%, besonders bevorzugt 17-35 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 18-23 Gew.-%, bezogen auf die Formmassen.

20 Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerivate haben einen Glanz bei einem Messwinkel von 20° von größer als 65, vorzugsweise 70 und einen Glanz bei einem Messwinkel von 60° von größer als 85, vorzugsweise 90, eine Kerbschlagzähigkeit (ak-Izod) von größer 20 vorzugsweise größer 25, besonders bevorzugt größer 30 kJ/m² und einen Schmelzindex von kleiner 12, vorzugsweise kleiner 10 g/10' (220°C/10 kg). Aufgrund des geringeren Anteils an Doppelbindungen der Ethylen- α -Olefin-Kautschuke besitzen die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerivate eine gegenüber ABS-Ppropfpolymerisaten verbesserte Bewitterungsstabilität.

25 Die erfindungsgemäßen kautschukmodifizierten thermoplastischen Ppropfpolymerivate werden durch radikalische Polymerisation vinylaromatischer Monomerer und ethylenisch ungesättigter Nitril-Monomerer in Gegenwart eines Ethylen- α -Olefin-Kautschuks in Gegenwart von Lösungsmitteln nach im Prinzip bekannten Verfahren

der Masse- oder Lösungspolymerisation in vorzugsweise kontinuierlicher Fahrweise hergestellt.

5 Für die radikalische Polymerisation in Lösungsmitteln kommen als Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Ethylbenzol und Xyole und deren Mischungen in Frage. Bevorzugt sind Toluol und Xyole sowie deren Mischungen, besonders bevorzugt ist Toluol.

10 Die Polymerisation wird vorteilhaft durch Radikalstarter ausgelöst. Geeignete Initiatoren für die radikalische Polymerisation sind pflanzfaktive, in Radikale zerfallende Peroxide wie Peroxycarbonate, Peroxydicarbonate, Diacylperoxide, Perketale, oder Dialkylperoxide und/oder Azoverbindungen oder Mischungen hieraus. Beispiele sind Azodiisobuttersäuredinitril, Azoisobuttersäurealkylester, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperneodekanoat, tert.-Butylper-(2-ethylhexyl)carbonat. Diese Initiatoren werden in Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Monomeren eingesetzt.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt. Bei der kontinuierlichen Ausführungsform kann man vorteilhaft die Kautschuklösung, bestehend aus Kautschuk, Lösungsmittel, Monomeren und ggf. Additiven, Monomere und Lösungsmitteln in einen kontinuierlich beschickten, durchmischten und gerührten Tankreaktor bei einem stationären, nach der Phaseninversion liegenden Monomerenumsetsatz in der ersten Stufe von über 30 % polymerisieren und die radikalisch ausgelöste Polymerisation in mindestens einer weiteren Stufe bis zu einem Monomerenumsetsatz von 70-99 % unter Durchmischen in einem oder mehreren weiter kontinuierlich betriebenen Rührkesseln in Kaskade fortführen. In den jeweilig nachgeschalteten Reaktor können neben dem Polymerisationssirup aus dem vorgeschalteten Reaktor auch zusätzlich Monomere, Lösungsmittel, Radikalstarter und weitere Additive, wie z.B. Stabilisatoren, dosiert werden. Vorzugsweise werden für die kontinuierliche Polymerisation zwei gerührte Tankreaktoren eingesetzt.

Restmonomere und Lösungsmittel können nach herkömmlichen Techniken (z.B. in Wärmetauscherverdampfer, Entspannungsverdampfer, Strangverdampfer, Dünnfilm- oder Dünnschichtverdampfer, Schneckenverdampfer, gerührte Mehrphasen-Verdampfer mit Knet- und Abstreifvorrichtungen) entfernt werden, wobei auch der Einsatz von Treib- und Schleppmitteln, z.B. Wasserdampf oder Stickstoff, möglich ist, und in den Prozeß, d.h. zur Herstellung der Kautschuklösung und/oder in die Polymerisationsreaktoren, zurückgeführt werden. Bevorzugt werden Wärmetauscherverdampfer eingesetzt.

Während der Polymerisation und vor oder während der Polymerisolierung können Additive, z.B. Stabilisatoren, Alterungsschutzmittel, Füllstoffe, Gleitmittel zugesetzt werden. Wesentlich und wichtig ist, dass auf die üblichen Molekulargewichtsregler wie Mercaptane, Olefine, z.B. tert.-Dodecylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, Cyclohexen, Terpinolen, α -Methylstyrol-Dimer verzichtet wird, um ein ausreichend hohes Molekulargewicht bzw. einen ausreichend niedrigen Schmelzindex zu erzielen. Weiterhin ist es erforderlich, die Reaktionsbedingungen derart zu wählen, dass eine Vernetzung der Kautschukphase unterbleibt, um das erfindungsgemäße Verhältnis des Gelwertes gemessen in THF zu dem Gelwert gemessen in Aceton von kleiner als 0,1, vorzugsweise kleiner als 0,05 zu erhalten. Beispielsweise dürfen die üblichen peroxidischen oder schwefelhaltigen Vernetzer nicht zugegen sein.

Zur besseren Durchmischung und Zerteilung der eingespeisten Kautschuklösung in den ersten Reaktor kann der Sirup bei kontinuierlicher Fahrweise im Kreis über durchmischende und scherende Organe gepumpt werden. Solche Loopreaktoren sind aus dem Stand der Technik bekannt und können bei der Einstellung der Teilchengröße des Kautschuks hilfreich sein. Möglich ist auch die Anordnung von Scherorganen zwischen zwei separaten Reaktoren, um Rückvermischung, die zu einer Verbreiterung der Teilchengrößeverteilung führt, zu vermeiden. Eine weitere Möglichkeit zur besseren Durchmischung und Zerteilung der Kautschukphase stellt der Einsatz von Rührorganen dar, die besonders hohe Scherraten aufbringen können.

Die mittlere Verweilzeit beträgt 1 bis 10 Stunden, bevorzugt 2 bis 8 Stunden. Die Polymerisationstemperatur beträgt 50 bis 180°C, bevorzugt 100 bis 160°C. Die Reaktionstemperatur im ersten Reaktor beträgt vorzugsweise 100 bis 130°C, besonders bevorzugt 110 bis 130°C. Die Reaktionstemperatur im zweiten Reaktor beträgt vorzugsweise 120 bis 160°C, besonders bevorzugt 130 bis 160°C.

Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerate können durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen und Sintern zu Formteilen thermoplastisch verarbeitet werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formmassen enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Ppropfpolymerat.

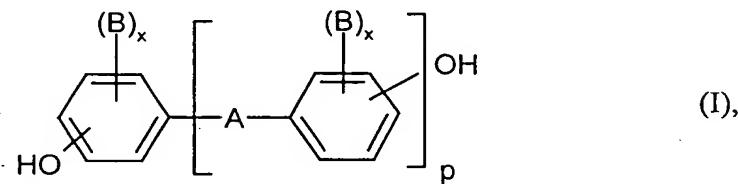
Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerate können in Zusammensetzungen mit mindestens einem Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonaten, Polyamiden, Polyalkylenphthalaten, Copolymeraten enthaltend vinylaromatische Monomere und ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomere eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können insbesondere aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate, enthalten. Diese sind literaturbekannt und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z. B. DE-A 3 077 934) oder WO 00/26275.

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate kann erfolgen durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)

5



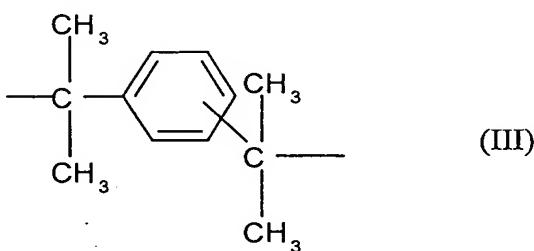
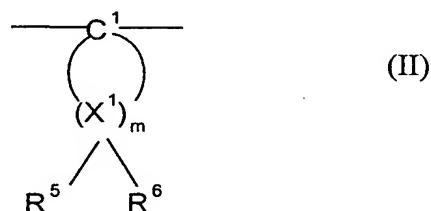
wobei

10

A eine Einfachbindung, C_1 - C_5 -Alkylen, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C_6 - C_{12} -Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

15

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



20

B jeweils C_1 - C_{12} Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

5

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

10

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

15

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Die Diphenole können einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

25

30

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate oder Polyestercarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol.

5 Die Menge des Kettenabrechers beträgt im allgemeinen 0,5 bis 10 mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittel-molekulargewichte (M_w), gemessen durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung, von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 bis 80.000. Es können auch Mischungen aus Polycarbonaten mit verschiedenen Molekulargewichten eingesetzt werden.

10 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate oder Polyestercarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen. Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole wie Phloroglucin in Mengen von 0,01 bis 1,0 mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

20 25 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10 Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

15 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 mol-%, insbesondere bis zu 80 mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

20 Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32, gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C.

25 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin auch Polyalkylenterephthalate, wie sie beispielsweise in WO 00/29 476 beschrieben sind, enthalten. Bevorzugt sind Polyethylen- oder Polybutylenterephthalate oder Mischungen hieraus.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin auch kautschukfreie Copolymerisate enthalten. Als kautschukfreie Copolymerisate werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50 verwendet, wobei Styrol- und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

10 Besonders bevorzugt sind solche Copolymerisate, deren Acrylnitril-Anteil weniger als 30 Gew.-% beträgt.

15 Die Copolymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

20 Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in DE-A 24 20 358 und DE-A 27 24 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation hergestellte Vinylharze haben sich besonders bewährt. Die Copolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung zugesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20-70 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pfpolymerisats und 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30-80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 75 Gew.-% Polycarbonat, bezogen jeweils auf die Summe Pfpolymerisat und Polycarbonat.

30 Sofern kautschukfreie Copolymerisate eingesetzt werden, beträgt ihr Anteil bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe Pfpolymerisat, Polycarbonat und kautschukfreies Copolymerisat.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin für Blends sowie aromatische Polycarbonate bekannte Zusätze wie wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittrastearat, Nukleiermittel, Flammeschutzmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente sowie elektrisch leitfähige Additive, z.B. Polyanilin oder Nanotubes, enthalten.

Phosphorhaltige Flammeschutzmittel im erfindungsgemäßen Sinne sind besonders bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der Mono- und oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammeschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammeschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammeschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen wie Melamin genannt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen,

vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in den üblichen Vorrichtungen, wie Innenkettern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzkompondiert oder schmelzextrudiert. Die einzelnen Komponenten können nacheinander oder gleichzeitig zugemischt werden. Die erfindungsgemäßen Formkörper können durch Extrusion oder Spritzguss hergestellt werden.

Erfindungsgemäße Formkörper sind beispielsweise Anwendungen im Außeneinsatz, z.B. Fensterenteile, Klimaanlagen, Wassertanks, Automobilaußenteile, Gartengeräte, Gehäuseteile für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bau sektor und Kfz-Teile. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben. Die erfindungsgemäßen Formmassen sind ferner geeignet zur Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

15

Weitere Anwendungen sind möglich

20

als Dateitechnikgeräte: Telekommunikationsgeräte wie Telefongeräte und Telefaxe, Computer, Drucker, Scanner, Plotter, Monitor, Tastatur, Schreibmaschine, Diktier geräte, usw.,

25

als Elektrogeräte: Netzteile, Ladegeräte, Kleintransformatoren für Computer und Unterhaltungselektronik, Niederspannungstransformatoren, usw.,

30

als Gartengeräte: Gartenmöbel, Rasenmähergehäuse, Rohre und Gehäuse für Garten bewässerung, Gartenhäuser, Laubsauger, Schredder, Häcksler, Spritzgeräte usw.,

30

im Möbelbereich: Arbeitsplatten, Möbellamine, Rolladenelemente, Büromöbel, Tische, Stühle, Sessel, Schränke, Regale, Türelemente, Fensterelemente, Bettkästen usw.,

als Sport-/Spielgeräte: Spielfahrzeuge, Sitzflächen, Pedale, Sportgeräte, Fahrräder, Tischtennisplatte, Heimtrainer, Golf-Caddys, Snowboards, Bootsaußenteile, Campingartikel, Strandkörbe usw.,

5 im Bausektor innen/außen: Hausverkleidung, Profilleiste, Rohre, Kabel, Rolladen-elemente, Briefkästen, Lampengehäuse, Dachziegel, Fliesen, Trennwände, Kabel-kanäle, Fußbodenleiste, Steckdosen usw.,

10 im Bereich der Kfz/Schienenfahrzeuge: Wand-, Decken-Verkleidungen, Sitzschalen, Sitze, Bänke, Tische, Gepäckablagen, Radkappen, Heckspoiler, Kotflügel, Heck-klappen, Motorhauben, Seitenteile usw..

Beispiele

Messmethoden

5 Die Umsatzbestimmung erfolgte durch Feststoffbestimmung durch Eindampfen bei 200°C. Der Kautschukgehalt im Endprodukt wurde aus der Massenbilanz bestimmt. Gelgehalte wurden in Aceton als Dispergiermedium bestimmt. Die Molekulargewichte des löslichen Anteils wurde durch GPC mit THF oder Methylenchlorid als Lösungsmittel gegenüber Polystyrolstandard bestimmt. Die Teilchengröße und -verteilung der Kautschukpartikel wurde durch Zonalzentrifugation gemessen; es wird das Gewichtsmittel (Dw), das Flächenmittel (Da) und das Zahlmittel (Dn) angegeben. Die Kerbschlagzähigkeit (a_K-Izod) wurde bei 23°C nach ISO 180/1A, der Schmelzvolumenindex (MFI 220°C/10 kg) nach DIN 53735 gemessen. Die Untersuchung der Phasenstruktur erfolgte durch Messung des komplexen Schubmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur (dynamisch-mechanische Messung der Schubmodulcharakteristik $G^*(T)$) an den Probekörpern bei einer Frequenz von ca. 1 Hz im Temperaturbereich von -150 bis 200°C mit dem RDA II der Fa. Rheometrics. Es wurde die Glastemperatur (T_g) der Weichphase und der Matrix bestimmt. Weiterhin wurde der korrigierte Schubmodul bei 23°C ($G'_{\text{korr.}}(RT)$) bestimmt. Die Messwerte wurden an spritzgegossenen Formkörpern bei einer Massestemperatur von 240°C und einer Werkzeugtemperatur von 70°C gemessen. Die Bestimmung des Glanzes wurde an 60*75*1 mm-Prüfkörpern mit einem Messgerät BYK-Gardner bei 20 und 60° nach DIN 67530 durchgeführt.

10

15

20

Beispiele 1-5

Herstellung der erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate

5 Die Ppropfpolymerisate wurden durch kontinuierliche Lösungspolymerisation in zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren mit Wendelrührern hergestellt. Die Eindampfung der Polymerlösung erfolgte kontinuierlich in einem Einwellen-Extruder bei einem Vakuum von ca. 100 mbar. In den 1. Reaktor wurde die Kautschuklösung, Monomere und eine Initiatorlösung, in den 2. Reaktor eine Initiatorlösung dosiert. In
10 die Transferleitung vom 2. Reaktor zur Eindampfungsapparatur wurde ggf. eine Stabilisatorlösung dosiert.

In den Beispielen 1 und 2 wurde als Kautschuk ein amorphes EPDM (Buna EP G 3850 der Bayer AG) mit einer Mooney-Viskosität ML (1+4) 125°C von 28, einem
15 Ethyldennorbornen-Gehalt von 8 % und einem Ethylen-Gehalt von 48 % eingesetzt.

In den Beispielen 3 und 4 wurde als Kautschuk ein weitestgehend amorphes Ethylen-1-Octen (Engage 8842 von DuPont Dow Elastomers) mit einer Mooney-Viskosität ML (1+4) 121°C von 26 und einem Ethylen-Gehalt von 45 % eingesetzt.

20 In Beispiel 5 wurde der Stabilisator in den 2. Reaktor dosiert. Die Eindampfung erfolgte kontinuierlich über einen zwei hintereinander geschaltete Wärmetauscher. Das Vakuum in der 1. Eindampfstufe betrug 200 mbar und in der 2. Eindampfstufe 5 mbar.

25

Vergleichsbeispiele 1-3

30 Im Vergleichsbeispiel 1 wurde als Kautschuk ein teilkristallines EPDM (Bezeichnung EPDM 2) mit einem Mooney-Viskosität ML (1+4) 125°C von 20, einem ENB-Gehalt von 4,2 % und einem Ethylen-Gehalt von 70 % eingesetzt.

In den Vergleichsbeispielen 2 und 3 wurde als Kautschuk Buna EP G 3850 eingesetzt.

5 Die Zusammensetzungen der Rezepturen, Ergebnisse der Polymerisation und Charakterisierung der Formmassen sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zusammengefasst; alle Mengenangaben erfolgen in [Tle.], Durchflüsse in [Tle./h].

Tabelle 1: Mengenangaben und Dosierströme

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Kautschuklösung								
Kautschuk	Buna EPG 3850	Buna EPG 3850	Engage 8842	Engage 8842	Buna EPG 3850	EPDM 2	Buna EPG 3850	Buna EPG 3850
Menge	9.76	9.75	10.68	10.41	11.61	10.41	9.06	9.31
Styrol	29.73	32.99	31.56	31.66	33.29	31.57	30.28	30.69
Toluol	25.09	29.71	25.08	30.04		28.96	23.41	27.71
Xylool					34.36			
Stabilisator	Irganox 245			Irganox 1076		Irganox 1076	Irganox 245	Irganox 245
Menge	0.051		0.049	0.101		0.101	0.050	0.049
Dosiergeschwindigkeit	64.62	72.44	67.38	72.21	79.26	71.05	62.82	67.76
Monomere								
Styrol	4.42	1.14	1.09	1.46	3.24	1.45	1.11	1.09
Acrylnitril	11.38	11.37	10.88	10.46	11.72	10.43	11.14	10.88
Dosiergeschwindigkeit	15.80	12.51	11.97	11.92	14.96	11.88	12.26	11.97

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Initiatorlösung Reaktor 1						
Toluol	8.36	3.71	3.72	3.62	3.62	4.34
Xylool					1.85	
tert.-Butylper-(2-ethylhexyl)carbonat	0.023	0.046	0.045	0.044	0.047	0.022
tert.-Butylperoctoat						0.052
tert.-Butylperpivalat (74%-ig)						0.147
Dosiergeschwindigkeit	8.38	3.76	3.76	3.67	1.90	3.64
Initiatorlösung Reaktor 2						
Toluol	3.72	3.71	8.36	2.53	3.62	6.94
Xylool					3.69	
Styrol	0.34	0.34	1.14	0.23	0.33	0.32
Acrylnitril	0.12	0.11	0.38	0.07	0.11	0.11
tert.-Butylper-(2-ethylhexyl)carbonat	0.046	0.046	0.045	0.066	0.059	0.066
Irganox 1076					0.136	
Dosiergeschwindigkeit	4.22	4.22	9.93	2.91	3.88	4.13
Stabilisatorlösung	/					
Verdünnung						
Toluol	6.97	6.96	6.97	9.05	9.05	13.01
Stabilisator					Irganox 1076	Irgafos 168
Menge		0.103		0.252	0.252	0.100
Dosiergeschwindigkeit	6.97	7.06	6.97	9.30	9.30	13.11
						13.09

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Reaktor 1								
Temperatur	121	121	130	120	121	120	100	90
Rührerdrehzahl	70	70	70	120	43	120	70	70
VWZ [h]	1,50	1,50	1,50	1,50	2,16	2,00	1,40	1,25
Feststoff [Gew.-%]	34,5	36,6	46,0	33,5	37,5	32,6	27,3	33,5
Umsatz [%]	45,7	49,8	63,1	43,3	50,6	40,7	29,4	43,2
Mw	212900	233800	207800	221300			167600	
Mn	68800	92100	82500	87100			75100	
Reaktor 2								
Temperatur	140	140	140	140	135	140	145	145
Rührerdrehzahl	20	20	20	20	15	20	20	20
VWZ [h]	2,00	2,50	2,00	2,50	3,40	3,50	2,80	2,75
Feststoff [Gew.-%]	51,8	54,8	54,8	54,1	53,5	54,2	54,35	56,0
Umsatz [%]	83,3	89,4	89,1	87,6	86,4	87,8	88,4	91,6
Mw	187040	173290	195300	158700	134370	162100	149250	122000
Mn	55268	50727	61100	54800	41840	47100	42370	38500
Kautschukgehalt [%]	20,2	19,1	21,0	21,2	21,7	21,2	19,2	19,1
GelAceton [%]	27,2	29,0	30,5	30,9	29,2	30,7	29,9	31,5
Pfropfgrad	0,34	0,52	0,46	0,46	0,35	0,45	0,56	0,65
Eindampfung								
Temperatur [°C]	225	241	226	249	240 / 250	248	225	225

Tabelle 3: Eigenschaften

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Glanz								
20°		69			78			
60°		91			96			
ak [kJ/m ²]	36,4	30,1	44,2	27,0	29,2	12,1	26,4	14,2
Gel _{THF} [%]	0,2	2,2	0,6	1,4	0,2	2,6	6,3	7
Gel _{THF} [%] / Gel _{Aceton} [%]	0,007	0,076	0,020	0,045	0,007	0,085	0,211	0,222
MFR [g/10] (220°C/10 kg)	7,1	4,6	6,7	9,3	9,8	7,6	11,5	15,1
DW	0,78	0,74	0,70	0,63	0,592	0,73	1,17	1,38
Da	0,46	0,34	0,41	0,33	0,405	0,31	0,45	0,51
Dn	0,26	0,16	0,19	0,16	0,243	0,13	0,19	0,23
Glastemperatur [°C], Weichphase					-54			
Glastemperatur [°C], Matrix					104			

Beispiele zur Herstellung von Blends:

Es wurden PC /AES-Blends der folgenden Zusammensetzung als Basismaterial zur Durchführung von Prüfungen hergestellt:

5

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

10

Die erfindungsgemäßen Blends 6 bis 10 und die Vergleichsbeispiele 6 bis 8 wurden nach folgender Rezeptur hergestellt:

15

58 Gew.-Teile Polycarbonat (Macrolon® 2600)
0 bzw. 3 (Bsp. 6) Gew.-Teile Styrolacrylnitril (SAN M 60)
42 bzw. 41 (Bsp. 6) Gew.-Teile erfindungsgemäßes AES-Blend
0,9 Gew.-Teile übliche Additive, wie z. B. Entformungsmittel, Antioxidantien

Die Vergleichsbeispiele 4 (9 % Kautschukgehalt) und 5 (8 % Kautschukgehalt) wurden nach folgender Rezeptur hergestellt:

20

58 Gew.-Teile Polycarbonat (Macrolon® 2600)
30,5 bzw. 29,1 Gew.-Teile Styrolacrylnitril (SAN M 60)
11,5 bzw. 12,9 Gew.-Teile AES-Blend (Blendex® WX 270)
0,9 Gew.-Teile übliche Additive, wie z. B. Entformungsmittel, Antioxidantien

25

Untersucht wurde an Formkörpern aus den erhaltenen Materialien die Kerbschlagzähigkeit bei 23°C und bei tiefen Temperaturen inklusive des Zäh/Sprödübergangs (Steilabfall), die Melt-Volume-Rate und der E-Modul.

30

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wurde gemäß ISO 180/1A durchgeführt. Entsprechend wurde die kritische Temperatur, die Temperatur unterhalb, derer statt einem zähen Bruchverhalten ein sprödes Bruchverhalten auftritt, bestimmt. Die

Bestimmung des E-Moduls erfolgte nach ISO 527 mit 1 mm/min. Die Schmelzvolumenfließrate (MVR) wurde nach ISO 1133 bei 260°C und 5kg Auflagegewicht bestimmt.

5 In Tabelle 4 sind die Prüfergebnisse für die Blends wiedergegeben. Diese Ergebnisse zeigen eine deutliche Senkung der kritischen Temperatur (Zäh/Sprödübergang), ohne mechanische Eigenschaften wie die Kerbschlagzähigkeit zu beeinträchtigen. Dies ist ein eindeutiges Maß für die gesteigerte Effizienz der erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber dem Stand der Technik, wie in den beiden Vergleichspielen auf Basis kommerziell erhältlicher AES Pfrroppolymerivate ersichtlich.

10

Tabelle 4: PC/AES-Blends

	Vergleich 4	Vergleich 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Kautschuk-gehalt	9 Gew.-Teile	8 Gew.-Teile	8,2 Gew.-Teile	9 Gew.-Teile	8 Gew.-Teile	9 Gew.-Teile	9 Gew.-Teile
AES	kommerz.	kommerz.	aus Bsp. 1	aus Bsp. 2	aus Bsp. 3	aus Bsp. 4	aus Bsp. 5
Ak IZOD 23°C [kJ/m ²]	70	70	48	52	54	45	48
Ak IZOD -10°C [kJ/m ²]	21	13	37	44	45	39	45
Zäh/Spröd-übergang [°C]	-5	+5	-20	-25	-25	-15	-15
E-Modul [MPa]	2340	2428	2290	2390	2300	2320	2320

	Vergleich 6	Vergleich 7	Vergleich 8
Kautschuk-gehalt	8,9 Gew.-Teile aus Vergleichsbsp. 1	8,1 Gew.-Teile aus Vergleichsbsp. 1	6,8 Gew.-Teile aus Vergleichsbsp. 1
Ak IZOD 23°C [kJ/m ²]	40	48	89
Ak IZOD -10°C [kJ/m ²]	23	17	17
Zäh/Spröd-übergang [°C]	-5	15	5
E-Modul [MPa]	2384	2384	

Patentansprüche

1. Pfpfopolymerisate enthaltend
 - 5 a) eine kontinuierliche Phase aus polymerisierten vinylaromatischen Monomeren und ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren und
 - 10 b) eine disperse Phase aus Ethylen- α -Olefin-Kautschuk, der mit vinylaromatischen Monomeren und ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren bepfropft ist,
wobei die kontinuierliche Phase a) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht Mw von größer 130.000 bis 275.000 g/mol aufweist und die disperse Phase b) eine bepfropfte Kautschukphase ist, die eine gewichtsmittlere Teilchengröße Dw von kleiner 0,90 μ m, einen Pfpfgrad (gemessen durch Gelwertmessung in Aceton als Lösungsmittel) von mindestens 0,25 und höchstens 0,65, ein Verhältnis des Gelwertes gemessen in THF zu dem Gelwert gemessen in Aceton von kleiner als 0,1 hat und eine Glastemperatur (T_g , ermittelt durch Messung des komplexen Schubmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur) der Kautschuk- bzw. Weichphase von kleiner als -50°C aufweist.
- 20 2. Pfpfopolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei die vinylaromatischen Monomere mindestens eines ausgewählt aus Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Divinylbenzol, anderen Alkylstyrolen mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und kernsubstituierten Chlorstyrolen sind.
- 25 3. Pfpfopolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei die ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomeren ausgewählt sind aus Acrylnitril und Methacrylnitril sowie deren Mischungen.

4. Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei der Ethylen- α -Olefin-Kautschuk in polymerisierter Form Ethylen und ein α -Olefin ausgewählt aus Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und deren Mischungen enthält.
5. Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, wobei der Ethylen- α -Olefin-Kautschuk in polymerisierter Form Ethylen, ein α -Olefin ausgewählt aus Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und deren Mischungen und zusätzlich mindestens ein nicht konjugiertes Dien enthält.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung der Formmassen gemäß Anspruch 1, worin Monomere, Lösungsmittel sowie eine Kautschuklösung, bestehend aus Ethylen- α -Olefin-Kautschuk, Lösungsmittel, Monomeren und ggf. Additiven in einem kontinuierlich beschickten, durchmischten und gerührten Tankreaktor bei einem stationären, nach der Phaseninversion liegenden Monomerenumsatz in der ersten Stufe von über 30 % radikalisch polymerisiert werden und die Polymerisation in mindestens einer weiteren Stufe bis zu einem Monomerenumumsatz von 70-99 % unter Durchmischen in einem oder mehreren weiter kontinuierlich betriebenen Rührkesseln in Kaskade fortgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass keine Molekulargewichtsregler zugesetzt werden.
- 15 20 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Verweilzeit 1 bis 10 Stunden und die Reaktionstemperatur im ersten Reaktor 100 bis 130°C beträgt.
- 25 8. Formassen enthaltend mindestens ein Ppropfpolymerisat gemäß Anspruch 1.
9. Formassen enthaltend mindestens ein Ppropfpolymerisat gemäß Anspruch 1 und mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonaten, Polyamiden, Polyalkylenphthalaten, Copolymerisaten enthaltend vinylaromatische Monomere und ethylenisch ungesättigten Nitril-Monomere.

10. Formmassen enthaltend 10 bis 80 Gew.-% mindestens ein Ppropfpolymerisat gemäß Anspruch 1 und 20 bis 90 Gew.-% Polycarbonat, bezogen jeweils auf die Summe Ppropfpolymerisat und Polycarbonat.
- 5 11. Verwendung von Formmassen gemäß Anspruch 1 oder von Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 für die Herstellung von Formteilen.
12. Formteile erhältlich aus Formmassen gemäß Anspruch 1 oder Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8.

Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen- α -Olefin-Kautschuken und
Verfahren zu ihrer Herstellung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen- α -Olefin-Kautschuken und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie kautschukmodifizierte thermoplastische Formmassen mit verbesserter Witterungsbeständigkeit enthaltend diese Pfropfpolymerisate.